



별첨 사본은 아래 출원의 원본과 동일함을 증명함.

This is to certify that the following application annexed hereto
is a true copy from the records of the Korean Intellectual
Property Office.

출 원 번 호 : 특허출원 2003년 제 0086463 호
Application Number 10-2003-0086463

출 원 년 월 일 : 2003년 12월 01일
Date of Application DEC 01, 2003

출 원 원 인 : (주)케이에이치 케미컬
Applicant(s) KH CHEMICALS CO., LTD.

2004년 12월 13일

특 허 청
COMMISSIONER



【서지사항】

【류명】	특허출원서
【리구분】	특허
【신체】	특허청장
【출일자】	2003.12.01
【명칭】	물용 사용하는 고순도 탄소나노튜브의 제조 방법
【명의 영문명칭】	METHOD FOR THE PREPARATION OF HIGH PURITY CARBON NANOTUBES USING WATER
【출원인】	
【명칭】	(주)케이에이치 케미컬
【출원인코드】	1-2001-035616-0
【대리인】	
【명칭】	특허법인 코리아나
【대리인코드】	9-2001-100001-3
【지정된변리사】	변리사 박해선, 변리사 이철
【포괄위임등록번호】	2001-051972-1
【영자】	
【성명】	김영남
【출원인코드】	4-2001-019578-4
【사정구】	청구
【주】	특허법 제42조의 규정에 의한 출원, 특허법 제60조의 규정에 의한 출원심사 를 청구합니다. 대리인 특허법인 코리아나 (인)
【수료】	
【기본출원료】	20 면 29.000 원
【기산출원료】	12 면 12.000 원
【우선권주장료】	0 건 0 원
【심사청구료】	15 항 589.000 원
【합계】	630,000 원
【감면사유】	소기업 (70%감면)
【감면후 수수료】	189,000 원
【부서류】	1. 요약서·영세서(도면)_1종 2.소기업임을 증명하는 서류_1종

【요약서】

【약】

본 발명은 아크방전법, 레이저기화법, 기상증착법, 기상연속합성법과 같이 탄소 흑연 또는 탄화수소와 같은 탄소원으로부터 형성된 탄소를 측정의 존재 또는 부재에 제거하여 탄소나노튜브를 제조할 때, 반응계에 탄소원을 기준으로 1 내지 100 중량%의 물을 첨가하여 고순도의 탄소나노튜브를 제조하는 방법을 제공한다.

본 발명에 따르면, 반응계 내에 물을 첨가함으로써 탄화수소의 자체 열분해에 한 그을음의 형성을 억제하고, 생성된 그을음의 물에 의한 환원반응을 유도하며, 매의 불활성화를 방지함으로써, 고순도의 탄소나노튜브를 경제적이고 용이하게 제작할 수 있다.

【표도】

도 1

【명세서】

【발명의 명칭】

물을 사용하는 고순도 탄소나노튜브의 제조 방법 (METHOD FOR THE PREPARATION OF HIGH PURITY CARBON NANOTUBES USING WATER)

【면의 간단한 설명】

도 1은 실시예 1에서 합성한 탄소나노튜브의 주사전자현미경 사진이다.

도 2는 실시예 2에서 합성한 탄소나노튜브의 주사전자현미경 사진이다.

도 3은 실시예 3에서 합성한 탄소나노튜브의 주사전자현미경 사진이다.

도 4는 실시예 2와 실시예 3의 탄소나노튜브 생플을 라만 (Raman)으로 분석하여
시예 2와 실시예 3의 시료의 상대적인 탄소나노튜브의 순도를 비교한 분석결과이다

도 5는 물을 함유하는 벤젠 용액에 측매금속입자를 고르게 분산시킨 용액을 사
하여 합성된 실시예 6의 탄소나노튜브의 주사전자현미경 사진이다.

도 6은 물을 포함하지 않은 벤젠 용액에 측매금속입자를 고르게 분산시킨 용액
사용하여 합성된 실시예 7의 탄소나노튜브의 주사전자현미경 사진 사진이다.

【발명의 상세한 설명】

【발명이 속하는 기술분야 및 그 분야의 종래기술】

본 발명은 물을 사용하는 고순도 탄소나노튜브의 제조방법에 관한 것으로, 더욱
특별하게는 탄소 또는 탄소원으로부터 형성된 탄소를 측매의 존재 또는 부재하에 재

합하여 탄소나노튜브를 제조할 때 반응계에 물을 첨가하여 탄화수소의 자체 열분해
의한 그을음(soot)의 형성을 억제하고, 생성된 그을음의 물에 의한 환원반응을 유
하여 고순도의 탄소나노튜브를 제조하는 방법에 관한 것이다.

탄소나노튜브는 1891년도 일본의 이이지마 (Iijima) 박사에 의해 그 구조가 치
발견된 이후로 현재까지 탄소나노튜브에 관한 합성과 물성 그리고 응용에 관한 연
가 활발히 수행되고 있다. 탄소나노튜브 (CNT)는 그래파이트 면 (graphite sheet)이
나노크기의 직경으로 둥글게 말린 형태이며, 그래파이트 면이 말리는 각도 및 구조
따라서 전기적 특성이 도체 또는 반도체 등이 된다. 또한 합성시 사용하는 전이
속의 유무와 종류에 그래파이트 말린 형태가 달라지는데, 단중벽 나노튜브
(single-wall Nanotube), 다중벽 나노튜브 (Multi-wall Nanotube), 다발형 나노튜브
(Branched Nanotube)로 구분된다.

탄소나노튜브의 합성방법은 크게 두 가지로 분류할 수 있다. 첫째는 흑연과 같
고상의 탄소를 기화시킨 후, 냉각되는 과정에서 탄소나노튜브가 생성될 수 있는
건을 만들어 주는 방법으로, 고상의 탄소를 기화시키는 방법에 따라 아크방전법과
이자증착법 등이 있다. 두 번째는 탄화수소가스와 같은 탄소를 포함하고 있는 기
름 속매금속과 반응시켜 탄소나노튜브를 합성하는 방법으로, 다양한 화학기상증착
법이 사용되는데, 예를들면 열분해증착법, 열화학기상증착성장법, 플라즈마화학기
증착법 등이 있다 [참고: USP 5,424,054 (아크방전): Chem. Phys. Lett. 243, 1-12
995] (레이저 기화법): Science, 273: 483-487 (1996) (레이저 기화법): USP
210,800 (속매적 합성법): USP 6,221,330 (기체상 합성법): WO 00/26138 (기체상
성법)].

이러한 방법들은 수백 내지 수천 도의 높은 온도 범위 조건과 같은 심각한 반응 건 하에서 탄소 나노튜브를 합성하기 때문에, 이러한 방법으로 제조된 탄소나노튜에는 그을음로 불리는 미경질 탄소입자 및 경경질 흑연입자들이 포함된다. 실질적으로, 탄소원으로 사용되는 탄화수소나 카본의 문제(pyrolysis) 및 이의 재결합과정으로 이루어지는 탄소나노튜브의 생성메커니즘에서는 페연적으로 이러한 그을음과 같은 부산물이 생성된다. 즉 분해된 탄화수소 또는 탄소는 측면에 의하여 탄소나노튜를 형성하지만, 고온의 반응온도로 인해 그을음을 형성하기도 한다.

지금까지, 고순도의 탄소나노튜브를 얻기 위해서 탄소나노튜브와 함께 발생한 음을 제거하는 탄소나노튜브 청제 방법, 또는 탄소나노튜브를 제조하는 공정에서 원적으로 그을음의 생성을 억제하거나 생성된 그을음을 제거하는 방법 등이 제안되었다.

탄소나노튜브의 청제법으로서 탄소나노튜브의 연소온도(약 500-700 °C) 와 그 음의 연소온도(약 300-500 °C)의 차이를 이용한 산화법 또는 초음파를 이용한 청제 등을 언급할 수 있다. 그러나 산화반응은 라디칼 반응이라서 연소온도차가 큰 두 품질이 물리적으로 섞여있다 하더라도 일단 진행되면 매우 급격하게 반응이 진행되고 조절이 불가능한 단점이 있고, 이로 인해 수율이 상당히 낮아진다는 문제점이 있

탄소나노튜브의 제조 공정 도중에 그을음의 발생을 억제하거나 생성된 그을음을 제거하는 방법으로는, 예를 들면, 열분해 되어도 그을음을 적게 생성시키는 탄화수를 탄소나노튜브의 탄소원으로 사용하는 방법, 또는 탄소원과 더불어 수소, 산소,

산화탄소 등과 같이 그을음의 생성을 억제하거나 생성된 그을음을 제거할 수 있는
증 가스를 첨가하는 방법 등이 제안되어 있다.

그러나 이러한 방법들은, 그을음 발생을 억제하기 위해 사용되는 반응가스들의
용성이 너무 높아서 전체적인 탄소나노류브의 수율을 현저하게 떨어뜨리거나 첨가
는 가스로 인하여 반응이 복잡해지고 탄소나노류브가 합성되는데 영향을 주는 등
은 문제점을 내포하고 있다.

한편, 물을 이용하여 그을음의 생성을 억제하는 방법이 연소분야 또는 내연기관
는 디젤엔진 분야에서 연구되고 있다.

디젤엔진의 연료에 물을 첨가하여 연료의 효율을 높이는 것은 물론이고, 대기오
물질인 NO_x의 발생을 줄이고, 그을음의 생성을 줄일 수 있다는 연구 결과들이 많이
보고되었다.

지 그리브즈 등 (G. Greeves et al.)은, 물을 디젤연료와 혼합하여 사용하면,
린더 내부의 고온에서 폭발과정을 거칠 때 연료의 분쇄 (atomization)와 혼합도
mixing)가 향상되어 NO_x와 그을음의 생성이 억제된다고 보고하였다 [참조: Effects
water introduction on diesel engine combustion and emissions, 16th symposium
international on combustion, The combustion Institute, 1976, pp. 321-336].

이상과 같은 현상은 물 입자에 의한 연료의 운동량 (momentum)의 향상에 기인하
도 하지만, 동시에 물이 열분해 되면서 발생하는 강력한 반응성을 가진 OH 라디칼
의해서 상당부분 탄화수소의 그을음 생성이 상당부분 저지되고, 생성된 그을음을
멸시키는데 기여하는 것은 이미 잘 알려져 있다.

또 Lin CY 등은 선박용 연료에 물을 혼합하여 사용함으로써 그을음의 발생을 상
히 억제할 수 있음을 보고하였다 [참조: J. Ship Res. 39(1995) 172].

발명이 이루고자 하는 기술적 과제】

본 발명자는, 탄소 또는 탄소원으로부터 탄소나노튜브를 합성함에 있어서, 탄소
E는 탄소원과 함께 다양한 방법으로 물을 반응계 내에 도입함으로써, 탄소 또는 탄
원의 자체 열분해에 의한 그을음의 형성을 억제하고, 생성된 그을음의 물에 의한
원반응을 유도하여 고순도의 탄소나노튜브를 합성할 수 있음을 발견하고 본 발명을
성하였다.

본 발명은 기존의 다양한 탄소나노튜브 제조 공정에 있어서 반응계 내에 물만을
가로 첨가함으로써 탄소나노튜브 합성 시 발생하는 그을음을 획기적으로 줄일 수
어서 연속공정에 의한 탄소나노튜브의 대량합성방법이나 측매가 반응기에 고정된
태로 탄소나노튜브를 합성하는 방법 등 기존의 탄소나노튜브 합성방법에 간단히 적
할 수 있다.

따라서 탄소원에 반응성 기체인 수소 등을 첨가하여 그을음의 생성을 억제하는
존의 탄소나노튜브의 제조 방법과는 달리, 본 발명에서는 반응 조건에는 큰 변화를
기하지 않고 고순도의 탄소나노튜브 또는 탄소나노파이버(GNF,graphitic
nofiber)를 저렴하고 용이하게 생산할 수 있다.

발명의 구성 및 작용】

본 발명의 목적은 탄소, 폭연 및 탄화수소와 같은 탄소원으로부터 형성된 탄소
재결합하여 탄소나노튜브를 제조하는 방법에 있어서 반응계 내에 상당량의 물을

가하거나 존재시키는 것을 특징으로 하는 탄소나노튜브의 제조 방법을 제공하는 것이다.

본 발명에 있어서 물의 양은 탄소나노튜브의 제조 공정을 방해하거나 혼란시키는다면 엄밀히 한정되지 않는다. 본 발명의 바람직한 방법에 있어서, 물은 반에 사용된 탄소원을 기준으로 1 ~ 2000 중량%, 특별하게는 30 ~ 1000 중량%, 바람하게는 50 ~ 500 중량%, 더욱 바람직하게는 100 ~ 300 중량%의 양으로 첨가될 수 있다.

그러나, 당업자라면, 상술한 물의 사용량은 물의 기화에너지 등을 고려하여 한 것으로, 필요에 따라 2000중량% 이상의 물도 사용할 수 있음을 명백히 이해해야 한다.

이하에, 본 발명은 더욱 상세히 설명된다.

본 발명에 있어서, '그을음(soot)'란 미정질 탄소입자 및 결정질 흑연입자로 구되는데, 결정화되어있지 않은 미세 탄소입자와 결정화(graphitization)되었으나 탄나노튜브로 자리지 못하고 작은 입자의 형태를 띠고 있는 것을 모두 포함하여 지칭하는 것이다.

본 발명에 있어서, 탄소, 흑연 또는 탄화수소와 같은 탄소원으로부터 형성된 탄는 고온, 아크방전, 레이저 또는 플라즈마와 같은 방법에 의해 형성된 탄소, 예를면 기체상 탄소를 의미하지만, 원자상 탄소만으로 한정되는 것은 아니며, 이온 또 라디칼 상태의 탄소도 포함할 수 있다.

탄화수소나 흑연의 분해(pyrolysis)에 의한 형성된 탄소, 즉 기체상 탄소의 재합에 의해 탄소나노튜브를 형성하는 기존의 탄소나노튜브 합성법에서는 그의 반응 커니즘으로 인해 평면적으로 부산물인 그을음의 생성을 유발한다. 즉, 탄소 또는 탄소원이 분해되어 형성된 탄소는 일반적으로 기체상 탄소로서, 그의 일부는 탄소나노튜브로 재결합되고 일부는 고온의 반응온도로 인해 그을음을 형성하기 때문이

본 발명은 기존의 탄소나노튜브의 제조 과정에 단순히 물을 첨가하거나 반응계에 물을 미리 존재시킴으로써, 기존의 탄소나노튜브의 제조 방법 및 장치에 크다란 변화를 유발함이 없이 고순도 탄소나노튜브를 용이하게 제조할 수 있는 반법을 제공한다.

일반적으로, 물은 탄소나 탄화수소와 다양한 반응을 일으키는데, 예를 들면 다음과 같은 반응을 언급할 수 있다:

1. 탄소-물 반응 (carbon-water reaction):



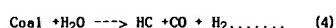
2. 물-일산화탄소 반응 (water gas shift reaction):



3. 스팀 개질 반응 (Steam reforming reaction):



4. 석탄 기화 반응 (Coal gasification reaction):



위의 반응들은 모두 탄소 혹은 탄화수소와 물이 반응하여 일으키는 반응으로서. 때 반응에서는 150~800 °C 사이에서 진행하지만 비축매 반응에서는 대부분 500 °C 상의 온도에서 진행된다.

상기 반응식 (1)~(4) 중에서, 탄소-물 반응 (1) 또는 석탄 기화반응 (4)과 같이 고체 탄소와의 반응은 탄소나노튜브의 합성과정에서 발생할 가능성이 있는 탄소의 열분해에 의한 그을음의 생성을 근원적으로 막아 줄 수 있으며, 물에 의한 환원 반응은 이미 생성된 그을음을 제거할 수 있게 해준다.

또한 스텀 개질 반응 (3)과 같이 탄소원인 탄화수소와 물의 반응에 의해 탄화수의 자체 열분해에 의한 그을음의 생성이 예방될 수 있는데, 이 반응 과정에서 물과 탄소원이 반응하여 생성된 강력한 산화제인 OH 라디칼은 탄소원자의 그을음으로의 이를 효과적으로 막아주고 그을음의 산화반응에도 탁월한 효과를 보일 것으로 기대된다. 일반적으로 수소가스를 탄소원과 함께 주입하여 탄소나노튜브를 합성하면 탄원만을 이용하여 탄소나노튜브를 합성할 때 보다 훨씬 고순도의 탄소나노튜브를 합성할 수 있다. 그러나 수소원자는 반응성이 너무 강력해서 측매에 의해서 분해되어 소나노튜브의 합성에 사용되는 탄소원자의 대부분과 반응하여 탄소나노튜브의 수율 현저히 떨어뜨리는 단점이 있다. 그러나 물은 수소와는 달리 반응성이 적당하여 소나노튜브의 합성에 큰 영향을 주지 않으면서 고순도의 탄소나노튜브를 합성할 수 있게 한다.

본 발명의 방법은 탄소 또는 탄화수소와 같은 탄소원으로부터 형성된 탄소를 측정의 존재 또는 부재 하에 재결합하여 탄소나노튜브를 제조하는 기존의 공정에 적용

수 있다. 본 발명의 방법의 구체적인 적용형태는 다음과 같이 설명할 수 있지만.

들로 한정되는 것은 아니다.

- 아크방전법 (arc discharge)

아크방전법에서는 수평 또는 수직으로 배치된 두 개의 탄소전극 사이에 교류 혹은 직류를 가해 방전을 일으켜 탄소나노튜브를 합성한다. 탄소나노튜브의 수율이 높은 경우가 대부분 사용되며, 탄소전극으로서는 순도가 높은 흑연봉이 사용된다. 양에 순수한 흑연봉 대신 금속을 포함하는 흑연봉을 사용하는 경우에 단일벽 탄소나노튜브가 생성된다. 분위기 가스로는 He과 H₂ 가스가 사용되며, 가스의 종류에 따라 생성되는 탄소나노튜브의 수율이나 모양이 달라진다. 적당한 압력 (He의 경우 200 600 Torr)을 유지한 채 방전을 일으키면 양극은 방전으로 소모되고 음극 표면에는 쟁착물이 형성된다. 쟁착물은 탄소나노튜브와 흑연 등으로 구성된다.

아크 방전법에 있어서, 물은 반응계 내에 미리 존재하거나 분위기 가스와 함께는 별도로 첨가될 수 있다. 물은 연속적으로 또는 배치식으로 첨가될 수 있다. 아크 방전법에 있어서, 그을음의 양을 줄이기 위해 사용되는 물의 양은 특별히 한정하지 않지만, 일반적으로 반응에 소모되는 흑연의 1 ~ 2000 중량%, 특별하게는 30 ~ 00 중량%, 바람직하게는 50 ~ 500 중량%, 더욱 바람직하게는 100 ~ 300 중량%의 으로 첨가될 수 있다.

- 레이저 증착법 (laser ablation)

레이저 증착장치로서 최초에 스몰리 (Smalley) 그룹에서 탄소나노튜브를 합성하는데 사용한 장비를 언급할 수 있다. 흑연이 증기화 하기 위해서는 3000°C 이상의 고

이 필요한 반면, 플러린이나 탄소나노튜브가 생성되는 최적의 온도로 1100°C~1300°C의 온도가 필요하다. 레이저를 이용하여 로(furnace) 안에 위치한 흑연봉을 증기시키고, 증자는 1200 °C정도의 온도가 유지되는 로 안에서 이루어지게 했다. 순수 흑연봉을 사용하면 다중벽 탄소나노튜브가 생성되지만, 흑연봉 안에 Co, Ni, Y 등 측매금속을 첨가시키면 균일한 단일벽 탄소나노튜브를 합성 할 수 있다.

레이저 증착법에 있어서, 물은 반응계 내에 처음부터 존재하거나 반응 도중에 속적으로 또는 배치식으로 첨가될 수 있다. 레이저 증착법에 있어서, 그을음의 양 줄이기 위해 사용되는 물의 양은 특별히 한정되지 않지만, 일반적으로 반응에 사용되는 탄소원의 1 ~ 2000 중량%, 특별하게는 30 ~ 1000 중량%, 바람직하게는 50 ~ 0 중량%. 더욱 바람직하게는 100 ~ 300 중량%의 양으로 첨가될 수 있다.

- 기상증착성장법 (CVD)

기상증착성장법에 의한 합성에서는 탄소를 함유하고 있는 기체상태의 탄소원이 측매금속 입자와 반응하여 탄소나노튜브의 증착률을 형성한다. 이에 측매금속의 사용은 필수적이며, 이중 Ni, Co, Fe 등이 가장 많이 쓰이고 있다. 각각의 측매금속을 하나의 종자(seed)로 작용하여 탄소나노튜브가 형성되기 때문에, 측매금속을 mm 부터 수십 mm 크기의 입자로 형상화하는 것이 탄소나노튜브의 합성의 핵심 기이다. 기존에 사용했던 방법으로는 박막형태로 측매금속을 증착하여 열처리로 응화 시키거나, 플라즈마 에칭 또는 에칭액을 통해 입자형태로 만드는 방법이 있다. 한 솔-겔 공정(sol-gel process)를 통해서나, 금속입자를 용액에 용해시킨 후 기판 도포 하는 방법 등이 이용되기도 하며, Al 기판 등을 에칭액을 사용하여 조절 가능하다.

한 나노공극 (nanopore)을 만든 후 이 안에 측매금속을 장착하여 성장시키는 방법이다.

탄소나노튜브의 성장은 PECVD (Plasma Enhanced CVD), Thermal CVD, LPCVD (Low pressure CVD), HFCVD (Hot Filament CVD) 등 기존의 모든 CVD 장치에서 이루어질 수 있다. 이렇게 생성된 탄소나노튜브의 대부분은 다중벽나노튜브이며, 단일벽나노튜브의 형성은 매우 드물다.

이러한 기상증착 성장법에서, 물은 반응계 내에 처음부터 존재하거나 탄소원과 함께 또는 별도로, 그리고 연속적으로 또는 간헐적으로 주입될 수 있다. 물의 양은 벌히 한정되지 않지만, 반응계에 공급되는 탄소원을 기준으로 일반적으로 1 ~ 2000 중량%, 특별하게는 30 ~ 1000 중량%, 바람직하게는 50 ~ 500 중량%, 더욱 바람직하게 100 ~ 300 중량%의 양으로 첨가될 수 있다.

-기상합성법

미세한 입자형태의 측매를 탄소원과 함께 반응기 내에 연속적으로 공급함으로써 탄소나노튜브를 기상으로 연속적으로 제조할 수 있다. 예를 들어, 본 출원인의 국 특허 공개 WO 03/008331 호 (2003년 1월 30일 공개)는 측매금속 나노입자를 임의의 미연활성제를 사용한 콜로이드성 용액의 형태로 제조하고, 이를 임의의 탄소원과 함께 가열된 반응기 내에 기체상으로 도입하는 것을 특징으로 하는 탄소나노튜브의 연기상합성법을 개시하고 있으며, 이의 내용은 여기에 참고로 혼입된다.

물을 반응계 내에 도입하는 방법으로는, 별도의 물주입구를 통해 분무 또는 기하는 방법, 탄소원인 탄화수소와의 혼합물 또는 에멀전 형태로 주입하는 방법 등을

금할 수 있지만, 이들로 한정되지 아니한다. 계면활성제를 사용하여 물 및 탄소원 유기용매를 수증유 또는 유증수 에멀션은 탄소원과 물이 매우 균일한 용액과 같은 형태로 존재하기 때문에 바람직하다. 물의 양은 특별히 한정되지 않지만, 반응제에 금되는 탄소원을 기준으로 일반적으로 1 ~ 2000 중량%, 특별하게는 30 ~ 1000 중량 비람직하게는 50 ~ 500 중량%, 더욱 바람직하게는 100 ~ 300 중량%의 양으로 침 될 수 있다.

본 발명의 하나의 변법에 따르면, 계면활성제를 사용하여 물 및 탄소원인 유기매로부터 제조된 수증유 또는 유증수 에멀션은 바람직하게는 나노미터 크기인 측매속입자 (이후 측매금속 나노입자로 칭함)를 포함할 수 있다. 측매금속 나노입자는 에멀션 매질 내에 단순히 분산된 형태로 존재하거나, 수증유 또는 유증수 에멀션 입내부에 포획된 형태로, 예를 들면 수증유-증-금속입자 ('금속입자-in water-in oil') 또는 유증수-증-금속입자 ('금속입자-in oil-in water')의 형태, 또는 이들의 합물을 형태로 포함될 수 있다. 측매금속입자가 에멀션 입자 내부에 포함되면, 물과 금속입자의 분산도를 향상시킬 수 있고, 결과적으로 반응기 내부에 주입되었을 때 더 균일하게 분포시킬 수 있어, 매우 균일하고 순도가 높은 탄소나노튜브를 할 수 있다.

본 발명에서 사용할 수 있는 측매금속의 유형은 특정하게 한정되지 아니하며, 물면 상기 언급된 금속원소 자체, 이들의 산화물, 질화물, 봉소화물, 불화물, 들판화물, 광화물, 또는 이들의 혼합물을 언급할 수 있다. 또한 2종 이상의 금속종 포함하는 금속입자를 복합체 또는 합금형태로 제조할 수 있고, 계면활성제 및 용의 유형과 사용량에 따라 다른 것과 금속염 미셀의 입자크기 및 그 분포를 용이하

조절할 수 있다. 본 발명에 있어서, 필요에 따라서, 탄소나노튜브의 제조과정에 측면로서 작용하지 않는 금속도 측면로서 작용하는 금속과 함께 합금 또는 혼합물 형태로 첨가할 수 있는 것은 물론이다.

본 발명에 있어서, 금속 나노입자의 몰로이드성 용액을 제조하기 위해 사용되는 측면에서는 물 또는 극성 또는 비극성 유기용매를 언급할 수 있다. 극성 또는 비극 유기용매로는, 벤젠, 들푸엔, 자일렌과 같은 방향족 유기용매, 헥산, 헬탄, 육탄 같은 지방족 유기용매, 및 에탄올, 프로필알콜과 같은 극성용매, 또는 이들의 혼물로 구성된 군에서 선택될 수 있다.

본 발명에 있어서, 측면, 물 및/또는 탄소원 또는 이들을 포함하는 몰로이드성 액은 그 자체로 또는 캐리어와 함께 반응기 내에 도입될 수 있다. 캐리어로는 예 들어 아르곤, 네온, 헬륨, 질소와 같은 비활성 기체; 또는 상술한 극성 또는 비극 유기용매를 언급할 수 있다.

본 발명에 있어서, 금속 나노입자 또는 이를 포함하는 몰로이드성 용액의 제조법은 당업계에 공지된 방법, 예를 들면, 기계적 분쇄법 (grinding), 공침법, 무법, 출-겔법, 전기 분해법, 에멀젼법, 역상 에멀젼법 등에 의해 제조될 수 있으 전술한 본 출원인에 의한 국제특허출원 공개 WO 03/008331 호에 기재된 방법 또 USP 5,147,841호에 기재된 방법들을 언급할 수 있는데, 이들은 본 발명에 참고로 입된다.

본 발명에 있어서, 액상 또는 기체상일 수 있는 탄소원으로서, 상술한 계면활성 또는 유기용매를 그대로 이용할 수 있을 뿐만 아니라, 다른 탄화수소, 예를들면, 산화탄소, 탄소원자수 1 내지 6의 포화 또는 불포화 지방족 탄화수소 또는 탄소원

수 6 내지 10의 방향족 탄화수소로 구성된 군에서 선택되는 유기 화합물을 사용할 있다. 이러한 탄소원은 산소, 질소, 염소, 불소, 광으로 구성된 군에서 선택되는 태로원자를 1~3개 가질 수도 있다.

본 발명의 하나의 바람직한 구현예에 따르면, 물과 탄소원과 함께 H_2 , H_2S , NH_3 와 같이 특성화된 기체를 공급할 수도 있다. 특성화된 기체의 양은 엄밀히 한정되지 아니하며, 당업계에 통상적으로 사용되는 적절한 양으로 사용될 수 있다.

본 발명의 또 하나의 이점은 측매의 불활성화의 억제이다. 일반적으로, 측매를 이용한 탄소나노의 제조 과정에 있어서, 500°C 이하의 낮은 온도에서 중합 반응에 한 비경질 탄소 박막의 형성 또는 600°C 이상의 고온에서 탄화수소의 과도한 열분해로 인해 측매를 둘러싼 탄소층의 형성으로 인하여, 측매가 더 이상 탄소원과 반응하지 못하게 되는 측매의 불활성화 현상이 보고되어 있다. 즉, 탄화수소와 같은 소원이 분해되는 측매의 표면에서 탄소원의 분해율 (탄소의 생성율)이 탄소나노류 변화율보다 높을 경우에 측매의 불활성화가 발생한다. 본 발명에 따라, 반응계에 초기된 물은 측매표면의 그을음의 형성을 억제하고 형성된 그을음을 제거함으로써, 측매의 불활성화를 어느 정도 방지할 수 있다. 반응가스 내에 수소를 첨가하여도 이 한 측매의 불활성화의 방지에 어느 정도 효과가 있지만, 상술한 바처럼 수소는 반응계 내에 다른 문제점을 유발할 수 있다는 단점이 있다.

본 발명에서는 이러한 측매의 불활성화 현상이 물의 첨가에 의해 억제되어 측매 활동시간이 길기 때문에, 탄소나노파이버의 제조에서도 유리하다.

본 발명의 또다른 장점으로서, 물은 그을음 생성을 억제하거나 제거하기 위해 가되는 수소와 같은 다른 반응가스에 비해 반응성이 낮기 때문에, 물의 첨가량은

밀히 규정되지 않고 상당히 광범위한 범위 내에서 결정될 수 있을 뿐만 아니라, 반도중에도 그 첨가되는 양을 엄밀하게 조절하지 않고 상당한 범위 내에서 기반적이도 반응에 치명적이지 않기 때문에, 반응을 수행함에 있어서 상당한 여유가 있다. 본 발명은 하기 실시예를 참고로 더욱 상세히 설명되나 이들로 한정되지는 않는

실시예 1

(a) 측매의 제조 : 표면적 250 m²/g의 알루미나 파우더에 Fe(NO₃)₂와 Co(NO₃)₂

수용액에 녹인 후 일반적으로 측매를 제조하는 방법과 같은 측매 담지법

(pregnation)에 의해서 담지하였다. 측매 담지 후 300 °C의 온도로 공기분위기 하에서 소성하였다. 결과된 측매는 철과 코발트를 각각 5 wt%씩 함유하고 있다.

(b) 탄소나노튜브의 제조 : 상기 (a)에서 제조되고 철과 코발트가 공침된 알루미나 측매 0.2 g을 석영 보트에 담아서 전기로에 위치한 직경 27 mm의 석영판의 중앙에 위치시킨 후, 헬륨가스를 100 cc/min의 속도로 흘리면서 1000 °C까지 반응로의 온도를 올렸다. 반응기의 온도가 1000 °C에 이르면 헬륨가스로 기화된 벤젠 2 vol% 역시 별도의 헬륨가스로 기화된 풀 10 vol%가 되도록 반응기 내부로 주입하여 30분간 탄소나노튜브를 합성하였다.

수득된 생성물을 주사전자현미경(SEM)으로 분석하여 그을음 없이 탄소나노튜브 존재만을 확인할 수 있었다.

도 1은 실시예 1에서 합성한 탄소나노튜브를 주사전자현미경으로 분석한 사진이

실시예 2

물 100 mL에 세틸트리메틸암모늄 브로마이드 (CTAB, Cetyltrimethylammonium bromide) 5g을 녹이고, 벤젠 10 mL를 섞어서 벤젠 나노입자가 균일하게 분포하는 혼전 용액을 제조하였다. 실시예 1에서 제조한 것과 동일한 측매 0.2 g을 석영(uartz) 보트에 담아서 전기로에 위치한 직경 27 mm의 석영판의 중앙부에 위치시킨다. 헬륨가스를 100 cc/min의 속도로 흘리면서 1000 °C까지 반응로의 온도를 올렸다.

증기의 온도가 1000 °C에 이르면 위에서 제조한 벤젠 에멀젼 용액을 0.34 mL/min으로 반응기 내부로 주입하여 30분간 탄소나노튜브를 합성하였다.

수득된 생성물을 주사전자현미경 (SEM)으로 분석한 결과 실시예 1 보다 그을음 생성이 줄어들었음을 확인할 수 있었으나, 투과전자현미경 (TEM)으로 분석한 결과 평균 직경 1.2 nm 정도의 실시예 1과 다름없는 탄소나노튜브가 합성됨을 확인하였다.

도 2는 실시예 2에서 합성한 탄소나노튜브를 주사전자현미경으로 분석한 사진이다.

실시예 3 (비교)

고순도 탄소나노튜브의 합성에 물의 역할을 알아보기 위해서 실시예 1에서와 동일하게 제조한 측매와 동일한 반응 조건으로 탄소나노튜브를 합성하였다. 이번에는 물을 주입하지 않고 벤젠 2 vol%가 되도록 헬륨가스로 기화시켜 1000 °C에서 30분간 반응실험을 하였다.

수득된 생성물을 주사전자현미경(SEM)으로 분석한 결과 상당량의 그을음입자가 소나노튜브와 공존하는 것을 볼 수 있었고, 투과전자현미경(TEM)으로 분석한 결과, 균 직경 1.2 nm 정도의 탄소나노튜브인 것을 확인할 수 있었다.

도 3에 실시예 3에서 합성한 탄소나노튜브의 주사전자현미경 사진을 태내었다.

탄소나노튜브를 합성할 때 물을 주입하여 수득된 탄소나노튜브의 주사전자현미경 사진(도 1 및 도 2)에서는 그을음의 존재를 확인할 수 없거나 매우 소량의 그을음의 존재를 확인할 수 있는 것에 반해서, 물을 주입하지 않고 벤젠과 같은 유기용매 존재하에 물을 주입하지 않고 수득된 탄소나노튜브의 주사전자현미경 사진(도 3)에서는 실제로 상당한 양의 그을음이 존재하는 것을 확인할 수 있다.

도 4는 실시예 2와 실시예 3에서 수득된 탄소나노튜브의 순도를 라만(Raman) 분광법으로 분석한 결과를 보여준다.

탄소나노튜브의 시그널인 G-밴드 시그널(1590cm^{-1})을 같은 크기로 설정하고 불물인 그을음의 양을 나타내는 D-밴드 시그널의 크기를 비교하였다. D-밴드 시그널 실시예 2에서는 거의 보이지 않음에 비해 실시예 3에서는 상당한 크기로 검출됨을 알 수 있다. 이 결과는 실시예 3에서 수득된 탄소나노튜브는 실시예 2에서 수득된 것에 비해 불순물의 양이 상당히 더 많음을 보여준다. 라만 분광법에 의한 탄소나노튜브의 순도 비교는 문헌 [S. Maruyama et al., *Chemical Physics Letters*, 350(2002), 229]를 참조하였다.

결론적으로, 물을 첨가하여 제조된 실시예 2의 탄소나노튜브는 불순물이 거의
으며 고순도의 탄소나노튜브가 합성되었음을 보여준다. 이는 SEM과 TEM을 통한 분
과 일치하는 결과이다.

실시예 4

실시예 1과 같은 방법으로 제조한 측매를 이용하여 반응온도 800 °C에서 아세틸
5 vol%를 탄소원으로 주입하고 물 10 vol%를 함께 주입하여 탄소나노튜브를 합성
하였다. 분석결과 평균직경 2 nm의 고순도 탄소나노튜브를 수득하였다. 물을 반응
에 주입하여 합성한 탄소나노튜브가 물을 주입하지 않고 아세틸렌 5 vol% 만을 주
하여 합성한 탄소나노튜브보다 SEM 분석결과 훨씬 그을음의 양이 적었으며 고순도
탄소나노튜브가 합성되었다.

실시예 5

실시예 1에 탄소원으로 벤젠 1 vol%를 주입하고 물 10 vol%를 함께 기화시켜서
입하여 탄소나노튜브를 합성하였다. 분석결과 평균직경 2 nm의 고순도 탄소나노튜
를 수득하였다. SEM 분석결과 그을음의 형성은 5% 미만으로 나타났다.

물을 반응기에 주입하여 합성한 탄소나노튜브가 물을 주입하지 않고 벤젠 1
1%만을 주입하여 합성한 탄소나노튜브에서는 약 20%정도 그을음의 형성이 관찰되었
SEM 분석은, 물을 반응 성분 중의 하나로 첨가한 경우에 그을음의 양이 적었으
고순도의 탄소나노튜브가 합성된 것을 보여주었다.

실시예 6

벤젠 40 mL에 0.1M (1.46g)의 CTAB 및 5.93g의 부탄을 (CTAB양의 20배)을 첨가
여 벤젠 용액을 제조하였다. 5.76 g의 물 (CTAB양의 80배)에 벤젠을 기준으로
01M (0.065g)의 FeCl_3 를 용해시켜 물 용액을 제조하였다. 수득된 벤젠 용액과 물
액을 혼합하여 에멀젼을 제조하고, 여기에 0.046 g의 NaBH_4 (FeCl_3 의 3배)를 첨가
여 균일하게 혼합함으로써, 철 입자가 균일하게 분포하는 미세에멀젼
(microemulsion) 용액을 제조하였다. 여기서 CTAB는 양이온성 계면활성제로서 형성
나노입자를 안정화시키는 계면활성제이고, 부탄은 공계면활성제이고, NaBH_4 는
이온을 금속으로 환원시키는 환원제이다.

상기 용액은 철 입자가 평균 직경 6 nm인 안정화된 용액이며, 물과 벤젠이 혼합
되어 있지만 공계면활성제의 역할을 하는 부탄을에 의해서 물입자가 매우 균일하고
정화되어 존재한다.

상기 수득된 용액 (0.34 mL/min)을 운송가스 (Ar, 유량 100 sccm)와 함께 내부
도 1000°C의 반응기 내에 20분 동안 도입하면서 탄소나노튜브 합성 반응을 진행시
검은색 분말 형상의 생성물을 수득하였다.

도 5는 측매금속입자가 고르게 분산된 벤젠 용액에 일정량의 물이 포함된 용액
로 합성한 탄소나노튜브의 주사전자현미경 사진이다.

일반적으로 벤젠을 탄소원으로 사용하면 그을음이 많이 생성되는 것으로 알려져
있으나 물을 첨가하여 탄소나노튜브를 합성한 결과, 다른 탄소원과 큰 차이를 보이
았을 정도의 적은 양의 그을음의 생성이 확인되었다.

실시예 7 (비교)

실시에 6에서와 동일한 조건이지만 물의 양을 FeCl_3 의 원원에 관여하는 소량 만 사용하여 철 입자가 균일하게 분포하는 벤젠 용액을 사용하여 탄소나노튜브를 합하였다.

도 6은 물이 포함되지 않은 벤젠용액에 측때금속입자가 고르게 분산된 용액으로 합성한 탄소나노튜브의 사진이다. 탄소나노튜브와 함께 다양한 그을음의 존재를 인할 수 있었다.

실시에 6과 실시에 7의 결과를 비교하면, 물이 반응에 참여한 실시에 6의 경우 그을음의 양이 확연히 적음을 알 수 있다.

실시에 8

벤젠 대신 헥산을 사용하는 것을 제외하고는, 실시에 6에서와 동일하게 용액을 조하였으며, 실시에 6에서와 동일한 결과를 수득하였다.

실시에 9

벤젠 40 mL에 0.1M (1.46g)의 CTAB 및 2M (5.93g)의 부탄올을 첨가하여 벤젠 용액을 제조하였다. 1.44g의 물 (CTAB의 20배)에 벤젠을 기준으로 0.01M (0.095g)의 $\text{CoCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 를 용해시켜 물 용액을 제조하였다. 수득된 벤젠 용액과 물 용액을 혼합하여 에멀젼을 제조하였다.

동일한 방식으로, $\text{CoCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 대신에 0.01M (0.031g)의 Na_2S 물을 사용하여 용액을 제조하였다.

위에서 수득된 두 개의 벤젠 용액을 혼합하여 CoS 입자가 균일하게 분포하는 미에멀젼 (microemulsion) 용액을 제조하였다.

상기 용액은 CoS 입자가 평균 직경 4 nm인 안정화된 용액이며, 둘과 벤젠이 혼되어 있지만 공기면활성제의 역할을 하는 부탄을 통해서 물입자가 매우 균일하고 안정화되어 존재한다.

상기 수득된 용액 (0.34 mL/min)을 운송가스 (Ar, 유량 100 sccm)와 함께 내부도 1000°C의 반응기 내에 20분 동안 도입하면서 탄소나노튜브 합성 반응을 진행시 검은색 분말 형상의 생성물을 수득하였다.

수득된 생성물을 주사전자현미경 (SEM) 및 투과전자현미경 (TEM)으로 분석하여, 평균 직경 10 nm 정도의 탄소나노튜브를 수득하였음을 확인하였으며, 불순물인 그물은 전체 생성물의 5% 미만으로 확인되었다.

실시예 10

물 10 mL와 에탄올 40 mL에 3.516g (10wt%, 에탄올 기준)의 폴리옥시에틸렌 0.01 슬리브 모노라우레이트 (Tween^(R)-20) 및 0.0648g (0.4 mmol, 0.01M) 벤젠 용액을 드는 양)의 FeCl₃를 첨가하고 0.052 (0.4 mmol, 0.01M) 벤젠 용액을 만드는 양) Cl₂를 첨가하여 균일한 용액을 제조하였다. 이 용액에 0.091g (2.4mmol)의 NaBH₄를 첨가하여 철-코발트 나노입자가 합금을 이루고 존재하는 균일한 용액을 제조하였다.

여기서 Tween-20은 비이온성 계면활성제로서, 형성된 나노입자를 안정화시키는 역할을 하고 NaBH₄는 금속이온을 환원시키는 환원제로 사용되었다.

상기 수득된 용액 (0.34 mL/min)을 운송가스 (Ar, 유량 100 sccm)와 함께 내부
도 800°C 의 반응기 내에 20분 동안 도입하면서 탄소나노튜브 합성 반응을 진행시켜
검은색 분말 형상의 생성물을 수득하였다.

수득된 생성물을 주사전자현미경 (SEM) 및 투과전자현미경 (TEM)으로 분석하여.
균 직경 10 nm 정도의 탄소나노튜브를 수득하였음을 확인하였으며, 불순물인 그을
은 전체 생성물의 10% 미만으로 확인되었다.

실시예 11

실시예 10에서 용액의 조성을 물 40 mL 와 에탄올 10 mL 으로 변화시킨 실시예 10
용액을 사용하지만, 실시예 8에서와 동일한 방법으로 철과 코발트가 합금을 이루
나노입자가 고르게 분산되어있는 용액을 제조하였다.

상기 수득된 용액 (0.34 mL/min)을 운송가스 없이 내부 온도 800°C 의 반응기 내
20분 동안 도입하면서 탄소나노튜브 합성 반응을 진행시켜 검은색 분말 형상의 생
물을 수득하였다.

수득된 생성물을 주사전자현미경 (SEM) 및 투과전자현미경 (TEM)으로 분석하여.
균 직경 10 nm 정도의 탄소나노튜브를 수득하였음을 확인하였으며, 불순물인 그을
은 전체 생성물의 10% 미만으로 확인되었다.

이 실험에서 물은 그을을 생성을 억제하는 역할 이외에 탄소원을 반응기 내부까
도입하는 캐리어 carrier의 역할도 하고 있다.

발명의 효과】

본 발명에 따르면, 기존의 탄소나노튜브의 공정 조건 또는 장치를 크게 변경하지 않고 단순히 물만을 첨가 또는 주입함으로써, 탄화수소의 자체 열분해에 의한 울음의 형성을 억제하고, 생성된 그울음의 물에 의한 환원반응을 유도하여 고순도 탄소나노튜브를 합성할 수 있다. 본 발명의 방법은 연속기상합성 또는 화학증착 등의 기존의 탄소나노튜브 합성방법에 간단히 적용할 수 있어 고순도의 탄소나노브 또는 탄소나노파이버 (GNF)를 용이하고 경제적으로 생산할 수 있게 해준다.

특허청구범위】

항구항 1)

탄소, 흑연 및 탄화수소와 같은 탄소원으로부터 형성된 탄소를 측매금속의 존재

E는 부재 하에 재결합시켜 탄소나노튜브를 합성하는 방법에 있어서, 반응계 내에

을 첨가하거나 존재시키는 것을 특징으로 하는 고순도 탄소나노튜브의 제조 방법.

항구항 2)

제 1 항에 있어서, 전술한 물은 탄소원과 함께 또는 별도로 반응계 내에 공급되

것을 특징으로 하는 고순도 탄소나노튜브의 제조 방법.

항구항 3)

제 1 항에 있어서, 전술한 물은 탄소원의 총 중량에 대하여 1 내지 2000 중량%

양으로 존재하는 것을 특징으로 하는 고순도 탄소나노튜브의 제조 방법.

항구항 4)

제 1 항에 있어서, 전술한 측매금속은 전이금속, 귀금속, 알칼리금속 및 알칼리

금속으로 구성된 군에서 선택되는 하나 이상의 금속인 것을 특징으로 하는 탄소나

튜브의 제조방법.

항구항 5)

제 1 항에 있어서, 탄소원으로서 흑연을 아크방전 또는 레이저 기화시키는 것을

특징으로 하는 고순도 탄소나노튜브의 제조 방법.

■구항 6]

제 1 항에 있어서, 탄소원으로서 탄화수소를 기체상으로 공급하는 것을 특징으로 하는 고순도 탄소나노튜브의 제조 방법.

■구항 7]

제 1 항에 있어서, 전술한 측매금속은 나노입자 형태 또는 이의 클로이드 용액 형태로 연속적으로 또는 간헐적으로 공급되는 것을 특징으로 하는 고순도 탄소나노튜브의 제조 방법.

■구항 8]

제 7 항에 있어서, 전술한 클로이드 용액은, 나노입자 형태의 측매금속이 계면 성체의 존재 하에 물, 벤젠, 들투엔, 자일렌과 같은 방향족 유기용매 및 헥산, 헵, 옥탄과 같은 지방족 유기용매와 같은 비극성 유기용매, 에탄올, 프로필알콜과 같은 극성용매, 및 이들의 혼합물로 구성된 군에서 선택되는 용매 중에 분산되어 있는 측매금속 나노입자의 클로이드 용액인 것을 특징으로 하는 고순도 탄소나노튜브의 제조 방법.

■구항 9]

제 7 또는 8 항에 있어서, 전술한 나노입자의 측매금속은 원소성 금속, 금속의 화물, 질화물, 봉소화물, 불화물, 브롬화물, 칭화물 또는 이들의 혼합물로 구성된 군에서 선택되는 것을 특징으로 하는 탄소나노튜브의 제조방법.

■구항 10]

제 1 또는 7 항에 있어서, 물은 계면활성제의 존재 하에 탄소원으로 사용되는 화수소와 함께 유증수 또는 수증유 에멀젼 형태로 첨가되는 것을 특징으로 하는 방

■구항 11]

제 10 항에 있어서, 전술한 유증수 또는 수증유 에멀젼은 측매금속의 나노입자 에멀젼 매질 내에 분산된 형태로 또는 유증수 또는 수증유 에멀젼 입자 내에 포획 형태로 포함하는 것을 특징으로 하는 고순도 탄소나노튜브의 제조 방법.

■구항 12]

제 10 항에 있어서, 전술한 계면활성제는 양이온성, 음이온성, 비이온성 또는 쪽성 이온성 탄화수소계, 실리콘계, 플로로카본계 계면활성제로 구성된 군에서 선 되는 것을 특징으로 하는 고순도 탄소나노튜브의 제조방법.

■구항 13]

제 1 항에 있어서, 전술한 탄소원은 전술한 용매, 전술한 계면활성제, 일산화탄 . 탄소원자수 1 내지 6의 포화 또는 불포화 지방족 탄화수소 또는 탄소원자수 6 내 10의 방향족 탄화수소로 구성된 군에서 선택되며, 산소, 질소, 염소, 불소, 황으 구성된 군에서 선택되는 헤테로원자를 1~3개 가질 수 있는 것을 특징으로 하는 고 도 탄소나노튜브의 제조방법.

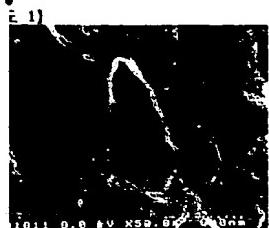
▶ 구항 14]

제 13 항에 있어서, 전술한 탄화수소는 벤젠, 플루엔, 자일렌과 같은 방향족 탄수소, 헥산, 펙탄, 육탄과 같은 지방족 탄화수소, 메탄올, 에탄올, 프로필알콜과 같은 알콜, 아세톤과 같은 케톤, 또는 이들의 혼합물로 구성된 군에서 선택되는 것을 정으로 하는 고순도 탄소나노튜브의 제조방법.

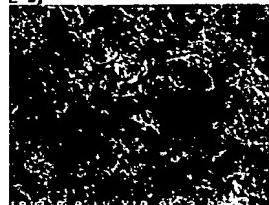
▶ 구항 15]

제 1 항에 있어서, H_2 , H_2S , NH_3 로부터 선택되는 임의의 특성화된 기체를 공하는 것을 특징으로 하는 탄소나노튜브의 제조방법.

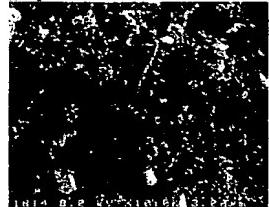
[도면]



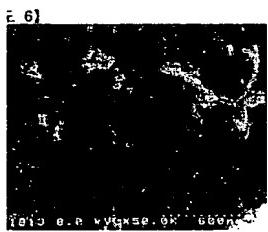
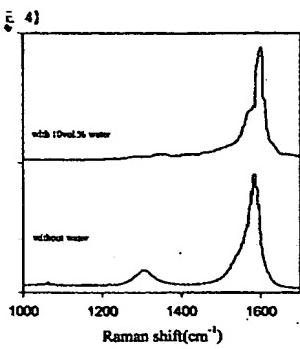
[도면]



[도면]



31-30



31-31

Document made available under the Patent Cooperation Treaty (PCT)

International application number: PCT/KR04/003109

International filing date: 29 November 2004 (29.11.2004)

Document type: Certified copy of priority document

Document details: Country/Office: KR

Number: 10-2003-0086463

Filing date: 01 December 2003 (01.12.2003)

Date of receipt at the International Bureau: 02 February 2005 (02.02.2005)

Remark: Priority document submitted or transmitted to the International Bureau in compliance with Rule 17.1(a) or (b)



World Intellectual Property Organization (WIPO) - Geneva, Switzerland
Organisation Mondiale de la Propriété Intellectuelle (OMPI) - Genève, Suisse